ZUR KENNTNIS DES RHODANS UND SEINER VERBINDUNGEN

Inauguraldissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Julius-Maximilians-Universität
Würzburg

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Erich Müller
geb. zu Würzburg

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Würzburg 1955

Tag der mündl. Prüfung:
27. Juli 1955

1. Referent:
PROF. DR. F. SEEL

2. Referent:
PROF. DR. F. G. FISCHER

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus

CHEMISCHE BERICHTE

Jahrg. 88 Heft 11/1955 Seite 1747 – 1755

Fritz Seel und Erich Müller:

Zur Kenntnis des Rhodans und seiner Verbindungen

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543524_0114

250. Fritz Seel und Erich Müller[1]: Zur Kenntnis des Rhodans und seiner Verbindungen

[Aus der anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Würzburg]

(Eingegangen am 16. August 1955)

Die präparative Darstellung von Dirhodan aus Silberrhodanid und Brom konnte durch Verwendung von flüssigem Schwefeldioxyd als Lösungsmittel wesentlich verbessert werden. Das so gewonnene Dirhodan läßt sich mit Kaliumrhodanid, ebenfalls in flüssigem Schwefeldioxyd, zu Kaliumtrirhodanid umsetzen, welches auf diese Weise erstmalig in reiner Form dargestellt wurde.

Überraschenderweise ließ sich Dirhodan durch Komplexbildung nicht stabilisieren. Additionsprodukte von Borfluorid und Borchlorid an Dirhodan, welche entweder unmittelbar aus den Komponenten oder durch Abbau der BF_3- und BCl_3-Additionsprodukte von Nitrosylrhodanid erhalten werden können, zersetzen sich bereits bei tiefen Temperaturen.

Aus Kaliumcyanid und flüssigem Schwefeldioxyd läßt sich nur unterhalb von −20° beständiges „Kaliumrhodanit" (Cyansulfinat), $K[NCSO_2]$, darstellen, welches sich leicht in Sulfat, Disulfit, Trithionat, Rhodanid und Paracyan zersetzt. Versuche, in ähnlicher Weise aus Kaliumcyanid und Schwefeltrioxyd „Kaliumrhodanat" (Cyansulfonat), $K[NCSO_3]$, herzustellen, verliefen ergebnislos.

Ferner konnte gezeigt werden, daß das bei der alkalischen Hydrolyse von Dirhodan primär entstehende „Hyporhodanit", Me[NCSO], sich nicht wie ein Hypohalogenit verhält. Hyporhodanite verhalten sich offensichtlich wie Derivate des Schwefeldihydroxydes, $S(OH)_2$. (Auf diese Weise ist zu erklären, daß unter den Hydrolyseprodukten von Dirhodan Thiosulfat vorkommt.) Der Ablauf der Hydrolyse von Dirhodan kann mit der Hydrolyse eines Halogen-Moleküls nicht verglichen werden.

Die in der Arbeit beschriebenen Versuche zeigen sehr eindrucksvoll, daß die Chemie des Rhodans – sofern man von den Metall- und Alkylderivaten des Rhodanwasserstoffs absieht – den Charakter einer Tieftemperatur-Chemie hat.

Schon Liebig war bekannt, daß die Rhodangruppe mit den Halogenen vergleichbar ist. Die Analogie ist auch tatsächlich sehr weitgehend. Rhodan ordnet sich in der Spannungsreihe der Nichtmetalle zwischen Brom und Jod ein[2]). Ebenso wie die Halogene verbindet es sich unmittelbar mit vielen Metallen und ungesättigten organischen Verbindungen. Sein Hydrid ist eine starke Säure und sein Nitrosylderivat[3]) ist mit den Nitrosylhalogeniden vergleichbar. Metallrhodanide zeigen ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die entsprechenden Halogenide, und es gibt sogar die den Polyhalogeniden entsprechenden Trirhodanide[4]). Obwohl die Analogie zwischen Rhodan und

[1]) Dissertat. Würzburg 1955.

[2]) N. Bjerrum u. A. Kirschner, Kgl. danske Vidensk. Selsk. Skr. [8] **5**, 60 [1918]; C. **1920** I, 415.

[3]) E. Söderbäck, Liebigs Ann. Chem. **419**, 217 [1919]; H. Lecher u. F. Graf, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2601 [1926].

[4]) H. Kerstein u. R. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 491 [1924].

Halogenen bis ins einzelne untersucht worden ist, sind doch auch heute noch einige Fragestellungen unbeantwortet: so die Frage der Existenz von Rhodan-Sauerstoff-Verbindungen, welche den Halogen-Sauerstoff-Verbindungen an die Seite zu stellen sind. Eine andere Frage ist die der Möglichkeit von Komplexverbindungen mit Dirhodan als Ligand oder Brückenglied. Schließlich wird derjenige, der versucht, Dirhodan „in Substanz" zu isolieren, erfahren, daß die vorhandenen präparativen Vorschriften keineswegs befriedigen.

a) Die Darstellung von Dirhodan

Bei Versuchen mit Dirhodan wurde schon früher die Erfahrung gemacht, daß die Auswahl des Lösungsmittels von großer Bedeutung ist[5]). Vor einiger Zeit berichteten F. Seel und D. Wesemann[6]), daß man kleine Mengen Dirhodan durch Abbau von Nitrosylrhodanid gewinnen kann, welches durch Umsetzen von Kaliumrhodanid mit Nitrosylchlorid in flüssigem Schwefeldioxyd dargestellt worden ist. (Hinsichtlich ihres Gewichtes genau bekannte Dirhodanmengen erhält man auf diese Weise, wenn man auf die Abtrennung des gebildeten Kaliumchlorids verzichtet.) Zur Herstellung größerer Dirhodanmengen eignet sich die Umsetzung von Silberrhodanid mit Brom – ebenfalls in flüssigem Schwefeldioxyd – besser, da der Abbau von Nitrosylrhodanid infolge der Empfindlichkeit der Substanz sehr zeitraubend ist. Die Reaktion $2\,AgSCN + Br_2 \rightarrow 2\,AgBr + (SCN)_2$ verläuft in flüssigem Schwefeldioxyd bereits bei tiefen Temperaturen und bei Anwendung eines geringen Überschusses von Silberrhodanid quantitativ, und es ist auf diese Weise ohne Schwierigkeiten möglich, 10 g und mehr völlig farbloses Dirhodan zu erhalten.

Leider kann das Silbersalz nicht durch Kaliumrhodanid ersetzt werden, da die Umsetzung stöchiometrischer Mengen von Kaliumrhodanid und Brom durch einen Gleichgewichtszustand beendet wird: $2\,KSCN + Br_2 \rightleftharpoons 2\,KBr + (SCN)_2$. (Die Einstellung eines Gleichgewichtes ist im Hinblick auf die nahe beieinander liegenden Grundpotentiale der Redoxpaare $Br_2/2\,Br^{\ominus}$ und $(SCN)_2/2\,SCN^{\ominus}$ verständlich. Wahrscheinlich sind in dem Gleichgewicht auch Bromrhodan, Tribromid und Trirhodanid vorhanden.) Wohl läßt sich eine Brom-Lösung in flüssigem Schwefeldioxyd durch einen Kaliumrhodanid-Überschuß völlig entfärben, jedoch erhält man dann nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels Trirhodanid: $3\,KSCN + Br_2 \rightarrow 2\,KBr + K(SCN)_3$. Brom-Überschuß führt weiterhin zu Bromrhodan: $KSCN + Br_2 \rightarrow KBr + BrSCN$ (vergl. Versuchsteil).

Nach unseren Erfahrungen scheint flüssiges Schwefeldioxyd das geeignetste Lösungsmittel für Arbeiten mit Dirhodan zu sein – sofern es sich nicht bei der untersuchten Reaktion störend auswirkt. Bemerkenswert ist, daß Dirhodan in geringem Ausmaße mit Schwefeldioxyd unzersetzt flüchtig ist. Wenn man zu einer Lösung von Dirhodan in flüssigem Schwefeldioxyd die äquivalente Menge Kaliumrhodanid fügt und das Lösungsmittel verflüchtigt, erhält man gelbes Kaliumtrirhodanid, $K(SCN)_3$.

---

[5]) H. P. Kaufmann u. J. Liepe, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 924 [1924]; vergl. auch E. Söderbäck, l. c.[2]), S. 228.

[6]) Chem. Ber. **86**, 1107 [1953].

b) Komplexverbindungen des Dirhodans

F. Seel, A. Hauser und D. Wesemann[7]) gelang es, durch vorsichtigen Abbau von Trirhodano-diammin-chrom(III)-nitrosylrhodanid („Nitrosylreineckeat"), $\frac{(NH_3)_2}{(SCN)_3}Cr \cdot NSC \cdot NO$, die erste Komplexverbindung mit Dirhodan als Brückenglied, Bis-[trirhodano-diammin-chrom(III)]-dirhodan, $\frac{(H_3N)_2}{(SCN)_3}Cr \cdot NCS \cdot SCN \cdot Cr \frac{(NH_3)_2}{(NCS)_3}$, herzustellen. Durch Umsetzen von Borfluorid mit einer Lösung von Dirhodan in flüssigem Schwefeldioxyd konnte nunmehr auch eine einfachere Komplexverbindung des Dirhodans erhalten werden, das farblose Dirhodan-diborhexafluorid, $F_3B \cdot NCS \cdot SCN \cdot BF_3$. Wir erwarteten, daß die Komplexbildung eine beträchtliche Stabilisierung des Dirhodans zur Folge haben würde, da Kaliumrhodanid mit Borfluorid ein sehr beständiges Komplexsalz, $K[SCN \cdot BF_3]$, bildet[8]). Überraschenderweise trat diese aber nicht ein. $(SCN \cdot BF_3)_2$ zersetzt sich bereits unterhalb 0° in orangerotes Polyrhodan und Borfluorid. Borchlorid ergab mit einer Dirhodan-Lösung in flüssigem Schwefeldioxyd schon bei –75° eine tieforangegelbe Fällung. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels stellte sich heraus, daß in dem gelben Stoff eine farblose Substanz eingebettet war. Die Ergebnisse der Analyse des Gemisches machten es wahrscheinlich, daß ein Gemenge von Polyrhodan und einer Verbindung der Zusammensetzung $(SCN \cdot BCl_3)_2$ vorlag. Offensichtlich wirken Borfluorid und Borchlorid auf Dirhodan als Polymerisationskatalysatoren. In diesem Zusammenhang ist interessant, daß auch der erwähnte Dirhodan-Chrom-Komplex bereits bei Raumtemperatur in Dirhodan (bzw. Polyrhodan) und einen zweikernigen Chromkomplex zerfällt. Im Hinblick auf die mangelnde Fähigkeit, in Komplexen als Brückenglied zu wirken, gleicht also das Dirhodan durchaus den Halogen-Molekülen.

Die unbeständigen Borfluorid- und Borchlorid-Addukte von Dirhodan konnten auch durch Abbau der Borfluorid- und Borchlorid-Verbindungen des Nitrosylrhodanids erhalten werden: $2\ ON \cdot SCN \cdot BX_3 \rightarrow 2\ NO + (SCN \cdot BX_3)_2$.

c) Zur Frage der Existenz von Rhodan-Sauerstoffsäuren

Vom Standpunkt der Valenztheorie ist es besonders naheliegend, daß Sauerstoffsäuren des Rhodans bzw. Salze solcher existieren, welche den Halogen-Sauerstoffsäuren an die Seite zu stellen sind:

$$H{-}O{-}X,\ H{-}O{-}S{-}CN;\quad H{-}O{-}\overset{O}{\underset{}{X}},\ H{-}O{-}\overset{O}{S}{-}CN;\quad H{-}O{-}\overset{O}{\underset{O}{X}},\ H{-}O{-}\overset{O}{\underset{O}{S}}{-}CN;$$

läßt sich doch die „Unterrhodanige Säure" als Cyansulfensäure, die „Rhodanige Säure" als Cyansulfinsäure und die „Rhodansäure" als Cyansulfonsäure betrachten.

[7]) Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[8]) Nach unveröffentlichten Versuchen von F. Seel u. E. Völkl.

Im Hinblick auf die präparative Darstellung von Rhodaniten und Rhodanaten erscheint die Umsetzung von Alkalimetallcyaniden mit Schwefeldioxyd bzw. Schwefeltrioxyd besonders aussichtsreich:

$$MeCN + SO_2 \rightarrow Me[NCSO_2], \qquad MeCN + SO_3 \rightarrow Me[NCSO_3]$$

Entsprechende Umsetzungen mit Kalium- und Triäthylammoniumcyanid in flüssigem Cyanwasserstoff als Lösungsmittel wurden bereits von Jander und Mitarbb.[9]) versucht und mit Silberelektroden potentiometrisch verfolgt. In beiden Fällen ergab sich bei dem Mol.-Verh. 1:1 ein deutlicher Potentialsprung. Nur im Falle der Umsetzung von KCN mit SO_2 konnte Jander eine „einheitlich erscheinende, weißliche" Substanz isolieren, welche auf Grund der Analysenergebnisse ein HCN-Solvat des Kaliumsulfits ($K_2SO_3 \cdot HCN$) oder Dikaliumsalz der „Cyanoschwefligen Säure" (K_2HSO_3CN) sein konnte und als Sekundärprodukt des zunächst entstandenen Cyansulfinats betrachtet wurde:

$$KCN + SO_2 \rightarrow K[NCSO_2]$$
$$2\,K[NCSO_2] + HCN \rightarrow K_2[NCSO_3H] + SO(CN)_2$$

Jander betont selbst, daß für die Richtigkeit seines Reaktionsschemas keinerlei Beweise vorliegen, da es ihm trotz einer ganzen Reihe von Versuchen nicht gelang, das Thionylcyanid zu fassen, welches als Nebenprodukt entstehen sollte. Wir fanden, daß Schwefeldioxyd aus einer Lösung von Kaliumcyanid in flüssigem Cyanwasserstoff bei etwa 0° Kaliumdisulfit ausfällt (welches analytisch und röntgenographisch identifiziert werden konnte). Dieses Versuchsergebnis läßt sich ebenfalls durch eine Sekundärreaktion des Cyansulfinats mit Thionylcyanid als Nebenprodukt deuten:

$$2\,K[NCSO_2] + SO_2 \rightarrow K_2S_2O_5 + SO(CN)_2$$

Im Einschlußrohr ergab Kaliumcyanid mit flüssigem Schwefeldioxyd nach mehrtägigem Aufbewahren bei Raumtemperatur ein braunes Pulver. Die Gewichtszunahme der festen Substanz und die Tatsache, daß kein flüchtiger C- oder N-haltiger Stoff gebildet wurde, ließ darauf schließen, daß 1 Mol. SO_2 mit 1 Mol. KCN reagiert hatte. Die analytische und die röntgenographische Untersuchung ergaben jedoch, daß keine einheitliche Substanz der Zusammensetzung $KCN \cdot SO_2$ vorlag, sondern ein Gemisch von Sulfat, Disulfit, Trithionat, Rhodanid und Paracyan. (Nicht umgesetztes Cyanid, Schwefel, Thiosulfat, Dithionit, weitere Polythionate und Polyrhodan waren in dem Gemenge nicht enthalten.)

Schließlich gelang es, durch genügend lange Einwirkung von flüssigem Schwefeldioxyd auf Kaliumcyanid bei tiefen Temperaturen ($< -25°$) das gesuchte Primärprodukt $K[NCSO_2]$ darzustellen. „Kaliumrhodanit" ist ein völlig farbloses Salz, welches durch tiefgekühlte methanolische Lauge zu

[9]) G. Jander u. G. Scholz, Z. physik. Chem. **192**, 205 [1943]; G. Jander u. B. Grüttner, Chem. Ber. **80**, 279 [1947]; G. Jander, Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln, Springer-Verlag 1949, S. 163–169.

Cyanid und Sulfit hydrolysiert wird ($NCSO_2^{\ominus} + 2\,OH^{\ominus} \rightarrow NC^{\ominus} + SO_3^{2\ominus} + OH_2$) und beim Erwärmen auf Raumtemperatur in das gleiche Gemisch von Sulfat, Disulfit, Trithionat, Rhodanid und Paracyan übergeht, welches erhalten wird, wenn man KCN bei höheren Temperaturen mit SO_2 umsetzt.

Wir vermuten, daß sich bei der Zersetzung des Kaliumcyansulfinates die folgenden Reaktionen abspielen, welche in der angegebenen Kombination der Stöchiometrie des Vorganges genügen:

$$5\cdot\left\{\begin{array}{rcll} 2\,NC\cdot SO_2^{\ominus} & \rightarrow & SO_3^{2\ominus} + OS(CN)_2 & (1)\\ OS(CN)_2 & \rightarrow & O\dot{S}CN + \dot{C}N & (2)\end{array}\right.$$

$$N\dot{C}:SO + SO_3^{2\ominus} + SO_2 \rightarrow N\dot{C} + S_3O_6^{2\ominus} \quad (3)$$

$$2\cdot\left\{\begin{array}{rcll} N\dot{C}:SO + O:\dot{S}CN & \rightarrow & N\dot{C} + SO_2 + \dot{S}CN & (4)\\ 2\,SO_3^{2\ominus} + 2\,\dot{S}CN & \rightarrow & SO_4^{2\ominus} + SO_2 + 2\,SCN^{\ominus} & (5)\end{array}\right.$$

$$2\cdot\left\{\begin{array}{rcll} SO_3^{2\ominus} + SO_2 & \rightarrow & S_2O_5^{2\ominus} & (6)\end{array}\right.$$

$$10\,NC\cdot SO_2^{\ominus} \rightarrow 2\,S_2O_5^{2\ominus} + S_3O_6^{2\ominus} + SO_4^{2\ominus} + 2\,SCN^{\ominus} + 8\,CN$$

Für alle diese Einzelreaktionen lassen sich überzeugende Argumente anführen: 1. Auf die Möglichkeit von Disproportionierungsgleichgewichten der Art

$$2\cdot[X^{\ominus} + SO_2 \rightleftharpoons XSO_2^{\ominus}] \rightleftharpoons SO_3^{2\ominus} + OSX_2$$

weisen die Katalyse des O-Isotopenaustausches zwischen Thionylhalogeniden und Schwefeldioxyd durch Halogen-Ionen[10]) und der Verlauf der SO_2-Solvolyse von KBr und KJ hin[11]). 2. Die Entstehung von hochpolymerem Cyan deutet auf einen radikalischen Zerfall des Thionylcyanids (welches wir ebenfalls nicht isolieren konnten[12])); primär muß bei diesem Zerfall das Radikal $O\dot{S}\cdot CN$ entstehen. 3. Es ist bekannt, daß Schwefelverbindungen mit S in der Oxydationsstufe +2 (SO wird durch weitere Dissoziation von OSCN gebildet) mit Sulfiten Trithionate ergeben[13]). 4. Da weder Sulfinate noch Thionylhalogenide oxydierend wirken, kann die Reduktion der SCN-Gruppe (welche ja bereits in $O_2SCN^{\ominus}$ und $OS(CN)_2$ enthalten ist) zum freien Radikal SCN nur über eine Verbindung verlaufen, welche S in niedrigerer Oxydationsstufe als +4 enthält. 5. Die Oxydation von Sulfit zu Sulfat mittels Rhodans läßt sich sowohl in Wasser als auch in flüssigem Schwefeldioxyd durchführen.

Beim Versuch, $K[NCSO_2]$ in flüssigem Schwefeldioxyd mit Schwefeltrioxyd zu Kaliumcyansulfonat umzusetzen ($K[NCSO_2] + SO_3 \rightarrow K[NCSO_3] + SO_2$), färbte sich das Salz schon bei Temperaturen dicht über dem Schmelzpunkt des Schwefeldioxyds braun, und es bildete sich Sulfat und Paracyan. Auch durch Umsetzen von KCN mit gasförmigem SO_3 bei

[10]) R. H. Herber, T. H. Norries u. J. L. Huston, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2015 [1954]; B. J. Masters u. T. H. Norries, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1346 [1955].

[11]) W. Behne, G. Jander u. H. Hecht, Z. anorg. allg. Chem. **269**, 249 [1952].

[12]) Nach H. Gall (Z. angew. Chem. **41**, 683 [1928]) soll sich $SO(CN)_2$ aus AgCN und $SOCl_2$ darstellen lassen und in der Wärme in S, SO_2 und $(CN)_2$ zerfallen.

[13]) Vergl. z.B. M. Goehring u. H. Stamm, Z. anorg. allg. Chem. **250**, 64 [1942], M. Goehring, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 742 [1943]; Z. anorg. Chem. **253**, 308 [1947].

niedrigen Drucken ließ sich kein „Rhodanat" darstellen. Offensichtlich zersetzt sich das Primärprodukt der Einwirkung von SO_3 auf KCN gemäß:

$$2\,K[NCSO_3] \rightarrow K_2SO_4 + SO_2 + 2\,CN$$

Aus den freien Bildungsenthalpien der Reaktanten und Produkte[14]) errechnet sich für die freie Enthalpie der Reaktion

$$2\,KCN + 2\,SO_3 \rightarrow K_2SO_4 + SO_2 + (CN)_2$$

$\Delta G^\circ = -120$ kcal/Formelumsatz. Die Affinität der Reaktion $KCN + SO_3 \rightarrow K[NCSO_3]$ muß deshalb kleiner als 60 kcal/Mol sein. (Die Affinität der Polymerisation von Dicyan wurde hierbei als ≈ 0 vorausgesetzt.)

Die Analogie des Rhodans mit den Halogenen erstreckt sich also nicht auf die Sauerstoffsäuren und deren Salze. Die entsprechenden Verbindungen des Rhodans sind unbeständig.

d) Die Hydrolyse des Dirhodans

Die Ähnlichkeit des Dirhodans mit Halogenen mag Bjerrum und Kirschner[2]) zu der Ansicht geführt haben, daß der Chemismus seiner Hydrolyse mit der Halogen-Hydrolyse zu vergleichen ist, deren Stufen bekanntlich im einzelnen nachweisbar sind:

$$3\cdot\left\{\begin{array}{lll} NCS\cdot SCN + O^{2\ominus} & \rightarrow & NCSO^{\ominus} + SCN^{\ominus} \end{array}\right\} \quad (7)$$

$$NCSO^{\ominus} + OSCN^{\ominus} \rightarrow NCSO_2^{\ominus} + SCN^{\ominus} \quad (8)$$

$$NCSO_2^{\ominus} + OSCN^{\ominus} \rightarrow NCSO_3^{\ominus} + SCN^{\ominus} \quad (9)$$

$$NCSO_3^{\ominus} + O^{2\ominus} \rightarrow NC^{\ominus} + SO_4^{2\ominus} \quad (10)$$

$$3\,NCS\cdot SCN + 4\,O^{2\ominus} \rightarrow 5\,SCN^{\ominus} + CN^{\ominus} + SO_4^{2\ominus} \quad (11)$$

$$(O^{2\ominus} = OH_2 - 2\,H^{\oplus} = 2\,OH^{\ominus} - OH_2)$$

Auf Grund quantitativer Versuche stellten H. Lecher, M. Wittwer und W. Speer[15]) später fest, daß die Hydrolyse von Dirhodan nicht die nach den Gleichungen (7) bis (10) zu erwartenden Mengen von Rhodanid, Cyanid und Sulfat ergibt. Besonders bei alkalischer Hydrolyse wird weniger Cyanid und Sulfat gebildet. Wir fanden, daß bei der Hydrolyse von Dirhodan überdies Sulfid, Thiosulfat, Polythionat, Carbonat und Ammoniak entstehen können. Einen Überblick über die mögliche Zusammensetzung von Dirhodan-Hydrolysaten ergibt Tafel 1.

Tafel 1. Zusammensetzung von Dirhodan-Hydrolysaten[16])

Art der Hydrolyse	$N(SCN^{\ominus})$ %	$N(CN^{\ominus})$ %	$N(NH_3)$ %	N %	$S(SCN^{\ominus})$ %	$S(SO_4^{2\ominus})$ %	$S(S_2O_3^{2\ominus})$ %	S %
sauer	88.0	9.5	?	97.5	88.0	14.9	—	102.9
„	83.8	7.3	?	91.5	83.8	13.1	—	96.1
alkalisch	79.4	3.7	?	83.1	79.4	11.0	—	90.4
„	77.3	4.4	16.1	97.8	77.3	12.1	6.4	95.8
ber.	83.3	16.7	—	100.0	83.3	16.7	—	100.0

[14]) Entnommen aus W. M. Latimer, „Oxidation Potentials", New York, 1952.

[15]) Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1104 [1923].

[16]) Die Zahlen der ersten 3 Zeilen sind nach Angaben von H. Lecher und Mitarbb.[15]) berechnet, die der 4. Zeile ergaben sich aus einem eigenen Versuch. Die 5. Zeile enthält Zahlenwerte, welche nach Gleichung (11) berechnet sind.

Von der Hydrolyse eines Halogen-Moleküls unterscheidet sich die Dirhodan-Hydrolyse schon dadurch, daß sie selbst bei niedrigen Temperaturen nicht auf der Stufe des Hypohalogenits stehen bleibt. Von einer Verbindung NCSOH wäre zu erwarten, daß sie gegenüber Jodwasserstoff oxydierend wirkt (wie andere Derivate des Schwefelhydroxydes $S(OH)_2$[17])) oder unter Umständen Wasserstoffperoxyd zu Sauerstoff oxydiert (wie Unterhalogenige Säuren). Wir fanden, daß Lösungen von Dirhodan in Alkalilaugen schon nach wenigen Sekunden die Fähigkeit verlieren, Jodwasserstoff zu oxydieren, und daß bei der Hydrolyse von Dirhodan mit alkalischer Wasserstoffperoxyd-Lösung kein Sauerstoff entwickelt wird. Interessant ist auch, daß Dirhodan Kaliumcyanid in alkalischer Lösung zu Paracyan oxydiert, während Halogene unter diesen Umständen Cyanat ergeben und wohl angenommen werden darf, daß im letzteren Fall Hypohalogenit als Sauerstoffüberträger wirkt. Die Bildung von Thiosulfat (welches von Lecher und Mitarbb.[15]) nur bei der Hydrolyse von Rhodanaminen gefunden wurde) deutet darauf hin, daß die weitere Umwandlung des primär sicher gebildeten Hyporhodanits bestimmt nicht ausschließlich – oder sogar überhaupt nicht – nach der Reaktionsfolge (8) bis (10) verläuft. Offensichtlich wird das Thiosulfat aus dem Cyansulfenat-Ion gebildet, welches den Schwefel in der gleichen Oxydationsstufe (+2) enthält:

$$2NCSO^{\ominus} + O^{2\ominus} \rightarrow 2CN^{\ominus} + S_2O_3^{2\ominus}$$

Aus der Bildung von NH_3 – welches unter den angewandten „milden" Versuchsbedingungen durch Hydrolyse von $CN^{\ominus}$ oder $SCN^{\ominus}$ nicht entstehen kann – schließen wir, daß auch bei der Hydrolyse von Dirhodan das leicht hydrolysierbare Cyanat-Ion auftreten kann[18]):

$$NCSO^{\ominus} + O^{2\ominus} \rightarrow NCO^{\ominus} + SO^{2\ominus}$$

(Über $SO^{2\ominus}$ – mit Schwefel in der Oxydationsstufe 0, welcher bei der Hydrolyse von Diäthylaminorhodan tatsächlich auftritt[18]) – könnte Sulfid gebildet werden.)

Die Hydrolyse von Dirhodan setzt sich wohl aus einer ganzen Reihe – infolge Gegenwart von Oxydans – schwer entwirrbarer und nicht reproduzierbarer Einzelreaktionen zusammen, die sich je nach den Versuchsbedingungen in verschiedener Weise überlagern. (So entsteht z. B. Thiosulfat insbesondere bei hoher Laugekonzentration.) Auch bei der Hydrolyse von Dirhodan zeigt sich, daß die Rhodan-Sauerstoff-Verbindungen nicht mit den Halogen-Sauerstoff-Verbindungen vergleichbar sind.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit durch Forschungsbeihilfen.

Beschreibung der Versuche

1. Dirhodan, Kaliumtrirhodanid und Bromrhodan: Unter möglichst weitgehendem Lichtausschluß wurde zunächst Silberrhodanid ausgefällt, abfiltriert, im Trockenschrank bei 120° vorgetrocknet, dann durch ein Sieb gerieben und nochmals

[17]) Vergl. z. B. M. Goehring, Z. anorg. Chem. **253**, 305 [1947].

[18]) H. Lecher und Mitarbb.[15]) konnten die Bildung von Cyanat bei der alkalischen Hydrolyse von $NCS \cdot N(C_2H_5)_2$ eindeutig nachweisen.

getrocknet. In der bereits früher beschriebenen „Zweikugel-Apparatur" zur Darstellung von Dirhodan[6]) wurden 15 g des erhaltenen, besonders reaktionsfähigen Silberrhodanids in etwa 100 ccm flüssigem Schwefeldioxyd suspendiert und anschließend 6.4 g Brom zugegeben. Nach dem Umschütteln verschwand die rotbraune Farbe des Broms rasch. Hierauf wurde abfiltriert und das Lösungsmittel bei −50° abkondensiert. Es verblieben 4–5 g eines völlig farblosen Rückstandes. Die Substanz zeigte alle Reaktionen des reinen Dirhodans: sie setzte aus Kaliumjodid-Lösung Jod in Freiheit, gab mit Eisen rotes $Fe(SCN)_3$, oxydierte farbloses CuSCN zu schwarzem $Cu(SCN)_2$ und reagierte mit Arsenit und Thiosulfat unter Bildung von Arsenat und Tetrathionat. Beim Erwärmen ging die Substanz ohne zu „fulminieren" in orangerotes Polyrhodan über.

Zur Darstellung von Kaliumtrirhodanid wurde nach der Umsetzung mit Brom noch pro mMol Brom 1 mg-Äquivalent Kaliumrhodanid zugesetzt. Nach dem Eindampfen der Lösung verblieb leuchtend gelbes $K(SCN)_3$, welches die gleichen Reaktionen wie reines Dirhodan gab, jedoch in Äther nicht löslich war. Das Trirhodanid ist ebenso wie das reine Dirhodan unbeständig und zersetzt sich bei Raumtemperatur zu Polyrhodan und Kaliumrhodanid.

Wurde 1 Mol. Silberrhodanid mit 1 Mol. Brom umgesetzt, so hinterblieb nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels bei 50° ein tiefrotes, zähes Öl, welches bei längerem Abkühlen auf etwa −80° zu einer roten Kristallmasse erstarrte. Die rote Verbindung war i. Hochvak. bereits bei −50° flüchtig (Br_2 und $(SCN)_2$ sind bei dieser Temperatur noch nicht sublimierbar), hatte einen scharfen, stark reizenden Geruch, der sich von dem des Broms deutlich unterschied, und polymerisierte bei Raumtemperatur zu Polyrhodan, wobei Bromdämpfe frei wurden. Durch Wasser und Laugen wurde die Verbindung rasch hydrolysiert. Da das Reaktionsprodukt Schwefel und Brom natürlich im Atomverhältnis 1:1 enthalten mußte, wurde versucht, die Substanz durch fraktionierte Sublimation auf ihre Einheitlichkeit zu prüfen. Dabei zeigte sich jedoch, daß die Proben je nach der Sublimationszeit in ihrer Zusammensetzung verschieden waren. Die in fünf Versuchen ermittelten Werte für das Verhältnis S:Br lagen zwischen den Grenzwerten 2:1 und 1:2. Es ist daher wahrscheinlich, daß BrSCN ebenso wie Interhalogenverbindungen von der Art des Bromchlorids, BrCl, leicht in seine Komponenten disproportioniert.

2. Dirhodan-diborhexafluorid: Nach dem Filtrieren der farblosen Schwefeldioxyd-Lösung von Dirhodan, welches aus 5.4 g Brom und 13 g AgSCN dargestellt worden war, wurde das Reaktionsgefäß mit einem Vorratskolben verbunden, welcher Borfluorid enthielt. Das Gas wurde von der Lösung langsam aufgenommen, und gleichzeitig fiel ein farbloser, kristallin erscheinender Niederschlag aus. Nach 24 Stdn. war die Lösung mit Borfluorid gesättigt. Nun wurde das Lösungsmittel bei −50° abkondensiert. Schon bei −40° zeigten sich an dem verbliebenen Rückstand Zersetzungserscheinungen (Bildung von Polyrhodan). – Ein weiterer Versuch wurde zur Ermittlung des Umsetzungsverhältnisses ausgeführt. Nach der Nitrosylrhodanid-Methode[6]) wurden 5 mMol Kaliumrhodanid in Dirhodan umgewandelt und aus einer Gasbürette 6 mMol Bortrifluorid aufkondensiert. Es wurden 4.90 mMol BF_3 gebunden, entspr. dem Umsetzungsverhältnis $SCN:BF_3 = 1:0.98$. Das gleiche Umsetzungsverhältnis ergab sich, wenn $ON \cdot SCN$ zuerst mit BF_3 umgesetzt und erst dann der Stickoxydabbau vollzogen wurde.

3. Umsetzung von Kaliumcyanid mit Schwefeldioxyd

a) In einem geräumigen „Zweischenkelgefäß"[19]) wurden 0.75 g Kaliumcyanid in 200 ccm Cyanwasserstoff von −10° gelöst. Hierauf wurde aus einer Ampulle etwa 1 g Schwefeldioxyd einkondensiert. Nach kurzer Zeit fiel ein feinkrist. Niederschlag aus, welcher nach 2 Stdn. abfiltriert und nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels noch 4 Stdn. i. Hochvak. belassen wurde. Qualitativ ließen sich in der Lösung des Stoffes nur Kalium und vierwertiger Schwefel nachweisen. Die quantitative Analyse ergab einen Kaliumgehalt von 34.89% ($K_2S_2O_5$: 35.17) und einen Schwefelgehalt von 29.25% ($K_2S_2O_5$: 28.85). Das Debyogramm der Substanz war identisch mit dem von Kaliumdisulfit.

[19]) Vergl. F. Seel u. N. Hadji Walassis, Z. anorg. Chem. **261**, 85 [1950].

b) In Einschlußrohren wurden zu drei Kaliumcyanid-Proben von etwa 1 bis 2 g je 5 ccm flüssiges Schwefeldioxyd kondensiert und die Rohre abgeschmolzen. Sobald sich ihr Inhalt auf Raumtemperatur erwärmt hatte, färbte sich die Flüssigkeit schmutziggelb und das ungelöste Salz wurde braunschwarz. Nach einigen Tagen wurden die Rohre aufgesprengt und das nicht umgesetzte Schwefeldioxyd wurde abkondensiert. Es hinterblieb in jedem Rohr ein bröckeliger, brauner Rückstand, der mehr wog als das eingesetzte Kaliumcyanid. Die Gewichtszunahme entsprach einer Aufnahme von 93.8, 106.3 und 101.3 Mol-% SO_2. Die braune Substanz entwickelte beim Übergießen mit Mineralsäuren reichlich SO_2; in Wasser war sie völlig löslich, jedoch schieden sich aus der Lösung nach längerem Stehenlassen schwarze Flocken ab. Offensichtlich handelte es sich hierbei um ein Kolloid, da die Flocken beim Auswaschen mit Wasser wieder in Lösung gingen. Nach sorgfältigem Waschen mit Ammoniumchlorid-Lösung konnte die schwarze Substanz in fester Form isoliert werden. Sie enthielt nur C und N und hatte alle Eigenschaften des sog. Paracyans. (Z. B. trat beim Erhitzen Depolymerisation zu Dicyan ein.) Durch Kochen mit Tierkohle ließ sich das kolloid gelöste Paracyan aus der braunen Lösung abscheiden. Die nunmehr farblose Lösung reduzierte Jod, nicht aber Fehlingsche Lösung (Abwesenheit von $S_2O_4^{2\ominus}$); $Ba(OH)_2$ fällte einen reduzierenden, in Salpetersäure nicht völlig löslichen Niederschlag ($SO_4^{2\ominus}$, $SO_3^{2\ominus}$), $CuSO_4$ einen farblosen Niederschlag, der sich mittels Na_2S in eine Rhodanid-Lösung umwandeln ließ ($CuSCN \rightarrow SCN^{\ominus}$); das Filtrat der $Ba(OH)_2$-Fällung reduzierte Jod nicht mehr (Abwesenheit von $S_2O_3^{2\ominus}$), jedoch fällte $AgNO_3$ auch nach Zusatz von reichlich HNO_3 einen farblosen Niederschlag, welcher sich rasch gelb, braun und schließlich schwarz färbte ($S_3O_6^{2\ominus}$). Röntgendiagramme des braunen Umsetzungsproduktes von KCN und SO_2 sowie einzelner, daraus isolierbarer Kristalle bestätigten schließlich, daß ein Gemisch von K_2SO_4, $K_2S_2O_5$, $K_2S_3O_6$, KSCN und $(CN)_x$ vorlag.

c) In einem zerlegbaren Kondensationsgefäß wurden auf 0.123 g (= 1.889 mMol) Kaliumcyanid etwa 5 ccm flüssiges Schwefeldioxyd kondensiert. Nach 3stdg. Aufbewahren bei −80° wurde bei −25° das nicht umgesetzte Schwefeldioxyd abkondensiert und anschließend bei der gleichen Temperatur noch 2 Stdn. hochevakuiert. Dann wurde Stickstoff in das Gefäß eingelassen und mit 30 ccm vorgekühlter 1 *n* methanol. Kalilauge hydrolysiert. Die entstandene Lösung enthielt nur $CN^{\ominus}$ und $SO_3^{2\ominus}$. Die Liebigsche Titration ergab 1.888 mMol Cyanid und die jodometrische Bestimmung 1.892 mMol Sulfit. Dieser Versuch zeigt also, daß bei tiefen Temperaturen aus KCN und SO_2 zunächst ein Additionsprodukt entsteht, welches die Komponenten im Mol.-Verh. 1:1 enthält.

4. Hydrolyse des Dirhodans: Im Gegensatz zu Lecher[15]) hydrolysierten wir festes Dirhodan mit gekühlter methanol. Kalilauge. Das Hydrolysat wurde mittels üblicher analytischer Verfahren untersucht.